

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

**METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA
APLICADA PARA DETERMINAR AS CONDIÇÕES
ÓTIMAS (*quase-ótimas*) DO PROCESSO FENTON NO
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE
CURTUME**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LUANA BRAUN

CERRO LARGO– RS

2015

LUANA BRAUN

**METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA APLICADA PARA
DETERMINAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS (*quase-ótimas*) DO PROCESSO FENTON
NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE CURTUME**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Prof. Dr.Fernando Henrique Borba


CERRO LARGO - RS

2015

**METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA APLICADA PARA
DETERMINAR AS CONDIÇÕES ÓTIMAS (*quase-ótimas*) DO PROCESSO
FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE CURTUME**


Trabalho apresentado à Universidade
Federal da Fronteira Sul, como parte das
exigências do Curso de Graduação em
Engenharia Ambiental, para a obtenção
do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em 07 de dezembro de 2015.


Prof. Dr. Bruno M. Wenzel – UFFS
Membro de banca Examinadora


Prof. Dr. Diego R. Lagetti – UFFS
Membro de banca Examinadora


Prof. Dr. Héomar Mayer – UFFS
Membro de banca Examinadora


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Orientador

CERRO LARGO – RS

2015

“Quem cuida o mato como cuida o passarinho,
Quem cuida o rio sem pretensão de pescar mais,
Tenha certeza que o sol nasce mais bonito,
Brotam mais flores ao redor dos mananciais.”
(Odemar Sanches Gerhardt e João Carlos Loureiro)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada.

Aos meus pais Jackson José Braun e Ana Elisabete Liesenfeld Braun, que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu irmão Andrei Braun por estar sempre presente nessa importante fase da minha vida.

Ao meu companheiro e amigo Matheus Philippsen Pereira da Silva pela força, incentivo, compreensão e carinho.

Ao professor Fernando Henrique Borba pela orientação, incentivo, compreensão, amizade, confiança e tempo dedicado.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos e apoio durante a graduação.

As colegas Júlia Bitencourt Welter e Daiana Seibert pelo auxílio e amizade.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade de estudo e formação superior.

À equipe técnica do laboratório da UFFS/*Campus* Cerro Largo, pelo apoio e colaboração durante as pesquisas.

As alunas do curso de Engenharia Ambiental Luana Damke e Graciana Kerkhoff.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pelo auxílio na pesquisa.

A indústria de curtume fornecedora do efluente estudado.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Símbolos e Abreviaturas	iii
Resumo	iv
Abstract	v
1. Introdução	6
2. Revisão Bibliográfica	8
2.1 Indústria de Curtume	8
2.2 Águas residuárias de curtume (A_{RC}).....	8
2.3 Processos de tratamento de águas residuárias de curtume (A_{RC}).....	9
2.4 Processo de Oxidação Avançada Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}).....	11
3. Materiais e Métodos	14
3.1 Coleta da A_{RC}	14
3.2 Reagentes	14
3.3 Medidas analíticas	14
3.4 Reator batelada Fenton (RBF)	16
3.5 Procedimento das corridas experimentais Fenton	17
3.6 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	17
3.7 Custo do processo Fenton	19
4. Resultados e Discussões	20
4.1 Caracterização inicial da A_{RC}	20
4.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	20
4.3 Teste cinético	28
4.4 Análise de custo	31
5. Conclusões	33
6. Referências Bibliográficas	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Espectrômetro de bancada portátil TXRF. (b) TOC-L (Shimadzu).	15
Figura 2 - Reator batelada Fenton (RBF).	16
Figura 3 - Valores previstos em função dos valores observados para a remoção da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e massa de lodo (d).	23
Figura 4 - Superfície de resposta da remoção da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e massa de lodo (d), em função das variáveis independentes do reator (VIR) $[H_2O_2]$ mg L ⁻¹ (q_2) e pH da solução (q_3), em condições fixas de $[Fe^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}]$ (q_1) e tempo de agitação de 60 min	25
Figura 5 - Função composta de desejabilidade para os coeficientes q_1 , q_2 e q_3 considerando as remoções da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, em tempo de agitação de 60 min	27
Figura 6 - Concentrações e remoções dos parâmetros físico-químicos avaliados no estudo cinético do processo Fenton nas condições experimentais de $[Fe^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}]$, $[H_2O_2 = 75 \text{ mg L}^{-1}]$ e pH da solução 4.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações químicas do processo Fenton.	12
Tabela 2 - Parâmetros, métodos e referências aplicadas na caracterização das A _{RC}	14
Tabela 3 - Níveis das VIR do processo Fenton no Planejamento Experimental Completo ³	19
Tabela 4 - Caracterização inicial da A _{RC}	20
Tabela 5 - PEC 3 ³ do processo Fenton aplicado no tratamento de A _{RC}	21
Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) 2-way-interactions.	22
Tabela 7 - Estimativa dos efeitos das VIR na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, considerando um nível de significância de 95% ($p < 0,05$).	24
Tabela 8 - Concentrações dos elementos Cl, Fe, Cr e Zn nas condições experimentais do processo Fenton em $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$ e pH da solução 4.	30
Tabela 9 - Caracterização da A _{RC} não-tratada e tratada pelo RBF (60 min).	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANOVA	análise de variância
A _{RC}	águas residuárias de curtume
C _{Fenton}	custo direto do processo Fenton (R\$/m ³)
EC	eletrocoagulação
EF	eletro-Fenton
EFF	eletrofoto-Fenton
EOX	eletro-oxidação
MSR	metodologia de superfície de resposta
OH·	radical hidroxila
PEC	planejamento experimental completo
POAs	processos oxidativos avançados
POR	parâmetros operacionais do reator
RBF	reator batelada Fenton
VIR	variáveis independentes do reator

RESUMO

Luana Braun. **Metodologia de superfície de resposta aplicada para determinar as condições ótimas (*quase-ótimas*) do processo Fenton no tratamento de águas residuárias de curtume.**

Uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para determinar as condições ótimas (*quase-ótimas*) de um reator batelada Fenton (RBF) utilizado no tratamento de águas residuárias de curtume (A_{RC}). Os parâmetros operacionais do reator (POR) investigados na MSR foram: (q_1) concentração adicionada de Fe^{2+} (0 – 20 mg L⁻¹); (q_2) concentração inicial de H_2O_2 (50 – 100 mg L⁻¹), e (q_3) pH da solução (3 – 7). Para verificar a eficiência e a influência de significância ($p < 0,5\%$) dos coeficientes (q_1 , q_2 e q_3) e das interações entre os POR foi aplicado um planejamento experimental completo 3^3 (PEC) com tempo de agitação de 60 min. Foram avaliados como variáveis dependentes do reator as remoções (%) da DQO, cor, turbidez e massa de lodo. As análises de DQO, cor, turbidez, massa de lodo e pH da solução foram realizados de acordo com Standard Methods 2005. Dentro da MSR foi desenvolvida a função de desejabilidade, que determinou para o RBF as condições experimentais ótimas (*quase-ótimas*) de $q_1 = 5$ mg L⁻¹; $q_2 = 75$ mg L⁻¹ e $q_3 = 4$. A partir das condições determinadas pela MSR foi realizado um estudo cinético (0 – 300 min), onde foram determinadas as concentrações de carbono total dissolvido (CTD), carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD) pela metodologia de Oxidação Catalítica por Combustão (TOC-L/ Shimadzu), concentração dos elementos Cl, Fe, Cr e Zn pela técnica de Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF) (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH), e remoção da DQO, cor e turbidez. Em tempo de agitação de 60 min foram observados resultados satisfatórios de remoção da DQO, turbidez, massa de lodo, Cl e CTD de 65, 91, 30, 40 e 80%, respectivamente. Com o desenvolvimento desta pesquisa foi possível verificar que o RBF pode ser considerado uma alternativa interessante no tratamento de A_{RC} .

Palavras-Chave: Fluorescência de raio-X por reflexão total (FRXT); Metodologia de superfície de resposta (MSR); Reator batelada Fenton (RBF).

ABSTRACT

Luana Braun. **Response surface methodology applied to evaluate the optimal conditions (near – optimal) Fenton process to treated wastewater from tannery.**

A response surface methodology (RSM) was applied to determine the optimal conditions (near-optimal) in a batch reactor Fenton (BRF) used to treated wastewater from tannery (WT). The parameters investigated were the RSM (q_1) iron concentration (0 – 20 mg L⁻¹); (q_2) hydrogen peroxide (50 – 100 mg L⁻¹) and (q_3) pH of the solution (3 – 7). The level significance ($p < 0.5$ %) of the coefficients q_1 , q_2 and q_3 was evaluated by experimental design, the removal of COD, color, turbidity and sludge were measured. The desirability function BRF determined for the optimal experimental conditions (near- optimal) for $q_1 = 5$ mg L⁻¹; $q_2 = 75$ mg L⁻¹ and $q_3 = 4$. A kinetic study was carried out (0 - 300 min) being determined the concentrations total dissolved carbon (TDC), dissolved inorganic carbon (DIC) dissolved organic carbon (DOC), and total dissolved nitrogen (TDN) and elements concentration of Cl, Fe, Cr and Zn. In stirring time 60 min was observed the best results from removal of COD, turbidity, sludge mass, Cl and TDC 65, 91, 30, 40 and 80%, respectively. With the development of this research it found that the BRF can be considered an effective alternative in the treatment of tannery wastewater.

Keywords: Total reflection X-ray Fluorescence (TXRF); Response surface methodology (RSM); batch reactor Fenton (BRF).

1. INTRODUÇÃO

Durante o beneficiamento do couro a indústria de curtimento necessita de uma grande quantidade de água. No decorrer das etapas de processamento, como descarte, operação de ribeira, curtimento e recurtimento, estas águas vão se caracterizando como águas residuárias, necessitando de um tratamento eficiente.

Devido à falta de gerenciamento e/ou tratamento inadequado destas águas residuárias as regulamentações ambientais tem imposto restrições cada vez mais severas quanto ao descarte em corpos hídricos.

Águas residuárias de curtume (A_{RC}) são caracterizadas principalmente devido à elevada concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando altos índices de toxicidade e compostos de baixa biodegradabilidade. Ácidos, bases, sais de cromo, taninos, solventes, sulfatos, corantes e outros compostos são utilizados no processo de curtimento do couro. Na maioria das vezes estes compostos não são completamente fixados nas peles e se dissolvem nestas águas residuárias (Lofrano *et al.*, 2013).

Para satisfazer a necessidade de tratamento e atender padrões de lançamento estabelecidos pelas legislações ambientais, pesquisadores vêm investigando processos de oxidação avançada (POAs). Neste contexto, o processo Fenton torna-se uma alternativa por sua elevada eficiência na oxidação de compostos orgânicos e recalcitrantes.

O Processo Fenton é baseado na combinação dos reagentes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ferro (Fe^{2+}). A reação ocorre em meio ácido ($pH < 5$) e tem como principal finalidade gerar *in situ* o radical hidroxila ($\cdot OH$), que é um forte agente oxidante ($E^0 = 2,73$ V) e tem em sua principal função degradar e/ou mineralizar a matéria orgânica, convertendo e/ou transformando produtos tóxicos, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006).

Devido à complexidade e ao desafio do tratamento de A_{RC} , este trabalho tem como objetivo aplicar um processo de oxidação avançada Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) na remoção de poluentes em A_{RC} .

Na busca em encontrar as melhores condições operacionais do reator Fenton foi aplicado uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). As variáveis independentes do processo investigados na MSR foram as concentrações adicionadas de H_2O_2 , Fe^{2+} e pH inicial da solução. Como resposta, avaliou-se as variáveis independentes das remoções da demanda

química de oxigênio (DQO), cor, turbidez e massa de lodo gerada durante o tratamento. Com as melhores condições dos parâmetros operacionais do processo (POR) foi realizado um estudo cinético de 0 a 300 min, investigando a remoção (%) de DQO, cor e turbidez, assim como a concentração na solução de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono total dissolvido (CTD) e nitrogênio total dissolvido (NTD), cloretos (Cl), ferro total dissolvido (Fe), cromo total (Cr) e zinco (Zn). Considerando o melhor tempo de agitação do processo Fenton e as melhores condições dos POR, foi realizado o levantamento de custo direto do processo (R\$/m³ de efluente tratado).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria de Curtume

A indústria de curtume colabora de maneira significativa para o desenvolvimento econômico de países como a Turquia, China, Índia, Paquistão e Brasil (Orhon *et al.*, 1999; Leta *et al.*, 2004; Lefebvre *et al.*, 2006). A finalidade deste setor industrial é transformar peles em estado imputrescível em produtos de couro acabado para comercialização (Banu e Kaliappan, 2007).

Um elevado consumo de água é necessário durante as etapas e/ou processos de curtimento. Estima-se que um volume de 30 a 35 m³ de A_{RC} é gerado para cada tonelada de pele processada (Tunay *et al.*, 1995).

De modo convencional existem quatro grupos de sub-processos aplicados na industrialização do couro, sendo eles: (i) operação de ribeira; (ii) curtimento; (iii) recurtimento, e (iv) acabamento (Tunay *et al.*, 1995; Cooman *et al.*, 2003). Contudo, para cada produto final desejado os processos de curtimento podem ser diferentes, alterando as composições, características e quantidades de resíduos gerados em seus processos produtivos (Basaran *et al.*, 2008).

Durante o processamento das peles uma variedade de produtos químicos é aplicada, como: complexantes, taninos, solventes, corantes, ácidos e outros elementos. Com isso é produzido e/ou gerado A_{RC} com características tóxicas, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade (Sundarapandiyan *et al.*, 2010; Lofrano *et al.*, 2013).

2.2 Águas residuárias de curtume (A_{RC})

A_{RC} apresentam, dentro de suas principais características, elevadas concentrações de matéria orgânica e inorgânica (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2009; Borba *et al.*, 2012). As cargas orgânicas estão vinculadas principalmente da decomposição da pele animal (proteínas e lípidios) (Lofrano *et al.*, 2008). A concentração de matéria inorgânica pode ser atribuída aos surfactantes, metais pesados e solventes, que são aplicados nos processos de conservação, curtimento e recurtimento, respectivamente (Lofrano *et al.*, 2013).

A homogeneidade das A_{RC} pode apresentar variações nos parâmetros físico-químicos da DQO (1000 a 58000 mg L⁻¹), sólidos totais suspensos (2500 a 70000 mg L⁻¹), sólidos totais dissolvidos (22000 a 67000 mg L⁻¹), sulfatos (25 a 3300 mg L⁻¹), cromo (0 a 4100 mg L⁻¹) e

compostos nitrogenados (80 a 3800 mg L⁻¹) (Sundarapandiyan *et al.*, 2010; Cassano *et al.*, 2001; Tunay *et al.*, 1995).

As regulamentações ambientais estabelecem que antes do despejo em corpos hídricos, se faz necessário aplicar um processo de tratamento adequado e/ou eficiente, atendendo às legislações ambientais vigentes. Devido à complexidade de remover estes poluentes, diversos pesquisadores vêm propondo técnicas e/ou processos para reduzir e/ou minimizar os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado de A_{RC} em corpos de hídricos.

2.3 Processos de tratamento de águas residuárias de curtume (A_{RC})

Diversos métodos e técnicas vêm sendo investigados no tratamento de A_{RC}, como: processo de oxidação biológica (Wang *et al.*, 2014; El-Sheikh *et al.*, 2011), coagulação química (Aber, S.; Salari, D.; Parsa, M. R., 2010; Haydar, S.; Aziz, J. A., 2009), nanofiltração (Dasgupta *et al.*, in press; Tripathi *et al.*, 2013), eletroquímico (Isarain-Chávez *et al.*, 2014; Espinoza-Quiñones *et al.*, 2009a; Espinoza-Quiñones *et al.*, 2009b), processo de oxidação avançada foto-Fenton (Borba *et al.*, 2012; Schrank *et al.*, 2005) e processo eletroquímico integrado a foto-Fenton (Módenes *et al.*, 2012).

Dasgupta *et al.*, in press, avaliou o tratamento integrado de coagulação-nanofiltração na remoção de espécies tóxicas de Cr^{IV} em A_{RC}. O pré-tratamento com coagulação a partir de sulfato de alumínio foi otimizado através da metodologia de superfície de resposta (MSR). Um módulo de nanofiltração foi integrado ao pré-tratamento. Foram investigadas a diminuição de fluxo e a qualidade do permeado. O processo apresentou eficiência de remoção superior a 98%. Elevados fluxos de permeação na ordem de 80-100 L m⁻² h⁻¹, foram obtidos com a nanofiltração, resultando em um permeado com qualidade para a reutilização na indústria de curtume, com concentração de Cr^{IV} < 0,13 mg L⁻¹, DBO de 65 mg L⁻¹, DQO de 142 mg L⁻¹, sólidos dissolvidos totais (SDT) de 108 mg L⁻¹, sólidos totais (ST) de 86 mg L⁻¹ e níveis de condutividade de 14 ohm cm⁻¹.

Wang *et al.* (2014), avaliaram a eficiência do pré-tratamento biológico em condição anaeróbia integrado por um sistema de acidificação em A_{RC}. O sistema operou em escala real com vazão de 5000 m³ dia⁻¹ em tempo de retenção hidráulica de 12 h. A qualidade da A_{RC} tratada alterou significativamente durante os experimentos. A temperatura variou de 25°C a 5°C e o pH operou no intervalo de 7,6 a 8,8. No intervalo de temperatura entre 15°C e 25°C a remoção da DQO variou de 30 a 40%, sólidos suspensos (SS) de 70% e 82%. Em temperaturas inferiores a 10°C não foi observada uma melhora na eficiência de remoção da

DQO e SS. Dentre os resultados obtidos os autores apresentaram que o processo avaliado foi eficiente na remoção de matéria orgânica em A_{RC} .

Isarain-Chávez *et al.* (2014), compararam os resultados de tratamentos de A_{RC} dos processos de eletrocoagulação (EC), eletro-oxidação (EOX), eletro-Fenton (EF) e eletrofotofenton (EFF), utilizando duas correntes de densidade (65 e 111 mA cm^{-2}) para avaliar o melhor comportamento eletroquímico e realizar uma análise do custo efetivo de processos combinados. Nos ensaios de EFF foi irradiada uma fonte de luz de 6 Watts UVA . A maior densidade de corrente resultou em maior remoção de carbono orgânico total (COT). Na comparação entre os processos, a eficiência na remoção de poluentes orgânicos aumentou na ordem $EOX < EC \sim EF < EFF$ após 180 min de eletrólise. Na concepção de técnicas combinadas para o descarte adequado do efluente, a maior remoção de compostos orgânicos (90%) foi com a utilização de EC/EFF, além de apresentar maior viabilidade econômica.

Módenes *et al.* (2012), avaliaram a integração dos processos foto-Fenton e eletrocoagulação aplicadas no tratamento de A_{RC} . Aplicando um planejamento experimental completo 3^3 o processo foto-Fenton com radiação solar foi otimizado. O tempo de irradiação de 120 min foi mais favorável para a remoção dos poluentes em meio ácido. As concentrações variaram entre $0,4$ e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para Fe^{2+} e 15 e 30 g L^{-1} para H_2O_2 . No entanto, a redução na produção de lodo e um teor residual mínimo de H_2O_2 foram alcançados dentro de 540 min de tempo de irradiação, com concentrações iniciais de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e 15 g L^{-1} de H_2O_2 , com quase a mesma eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez. Para a remoção de cromo foi aplicado como pós-tratamento o processo da eletrocoagulação. A técnica integrada foi eficiente para a remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados. Comparando o custo direto da técnica integrada com os processos convencionais (filtração, coagulação química e sedimentação), pode-se verificar que os processos investigados por Módenes *et al.*, 2012 apresentaram maior viabilidade econômica.

Borba *et al.* (2012), investigaram a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de A_{RC} . Foi aplicada uma MSR para determinar as melhores condições do processo na remoção de parâmetros físico-químicos e análise do nível de toxicidade. Após a MSR a condição ótima do processo foi concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{2+} e 20 g L^{-1} de H_2O_2 , e pH da solução 3 e tempo de irradiação UV de 120 minutos . Os parâmetros operacionais do reator avaliados foram DQO, cor, turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos voláteis totais (SVT). Baseados nos valores médios de dose letal (DL_{50}) de um bio-ensaio com semente de alface perceberam a presença de substâncias recalcitrantes nas amostras tratadas. Borba *et al.*, 2012 recomendam a utilização do processo como uma parte do tratamento de A_{RC} a fim de

reduzir as cargas de poluentes orgânicos remanescentes despejados em corpos hídricos.

2.4 Processo de Oxidação Avançada Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

O processo Fenton foi descoberto a mais de cem anos por Henry J. Fenton, que verificou que o H_2O_2 poderia ser ativado por sais de ferro e oxidar o ácido tartárico. Contudo, somente por volta de 1990 que se intensificaram as pesquisas da aplicação desta técnica para o tratamento de águas residuárias (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006). O processo Fenton convencional baseia-se na decomposição do H_2O_2 na presença de ferro (Fe^{2+}) em condições ácidas ($\text{pH} < 4$) de modo a gerar radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) e Fe^{3+} (ver Eq. 1). Além disto, os íons férricos podem reagir com H_2O_2 e produzir radicais hidroperoxil e regenerar o catalisador (Munoz *et al.*, 2015).

Os mecanismos do processo Fenton apresentam reações complexas que podem ser classificadas em três estágios gerais de formação de radicais livres: *Iniciação* (ver Eq. 1 – 2), *Propagação* (ver Eq. 3 – 7) e *Terminação* (ver Eq. 7 – 13) (Neyens e Baeyens, 2003; Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006; Chen; Pignatello, 1997), conforme apresentado na Tabela 1. O tratamento de efluentes industriais por oxidação Fenton tem como principal objetivo a degradação de poluentes orgânicos aproveitando as reações iniciais e de propagação e, tentando evitar o aparecimento de reações de terminação indesejáveis.

Com a oxidação dos poluentes orgânicos têm-se a formação de espécies intermediárias, que posteriormente podem ser oxidadas a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Assim, o processo global pode ser descrito pelas Eqs. (14 – 15).

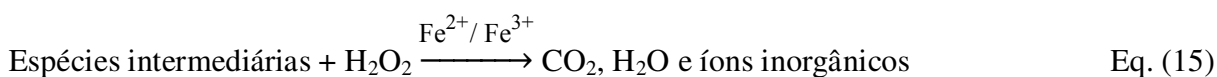
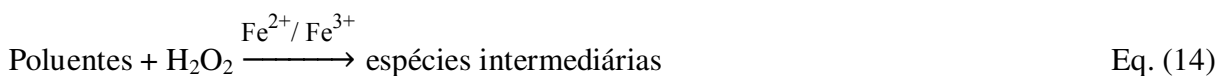


Tabela 1 - Principais reações químicas do processo Fenton.

Estágio	Reações	Referência	Eq.
<i>Iniciação</i>	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(1)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet + \text{H}^+$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(2)
<i>Propagação</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(3)
	$\text{RH} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	Beltrán de Heredia, 2001	(4)
	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$	Beltrán de Heredia, 2001	(5)
	$\text{R}^\bullet + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	Beltrán de Heredia, 2001	(6)
<i>Terminação</i>	$\text{R}^\bullet + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}-\text{R}$	Beltrán de Heredia, 2001	(7)
	$\text{Fe}^{3+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(8)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(9)
	$\text{Fe}^{2+} + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(10)
	$\text{HOO}^\bullet + \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(11)
	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(12)
	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	Duersterberg, 2005 Duersterberg, 2007	(13)

O processo Fenton pode se tornar um atrativo devido a facilidade e manuseio dos reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). A questão ambiental também é um fator relevante, visto que a concentração residual do H_2O_2 se decompõe facilmente em água e oxigênio (Munoz *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, pesquisadores vêm estudando a aplicação do processo Fenton no tratamento de efluentes de diversas matrizes, tais como: lixiviado de aterro sanitário (Lange, *et al.*, 2006; Carissimi e Rosa, 2012; Ragasson, 2013), efluentes farmacêuticos (Mackul'ak *et al.*, 2015), borras oleosas (Zhang *et al.*, 2013), efluente de serraria (Munoz *et al.*, 2014), efluentes têxteis (Karthikeyan *et al.*, 2011).

Mo *et al.* (2015), investigaram a aplicação do processo Fenton para desidratação de lodo de esgoto. Para otimizar o processo, utilizaram um método de concepção experimental

ortogonal, de modo a atingir um tratamento de curto tempo de reação. As condições ótimas do processo foram pH 3,50 mg g⁻¹ DS (sólidos secos) de Fe²⁺, 30 mg g⁻¹ DS de H₂O₂ e, 50 mg g⁻¹ DS de cal, obtendo uma eficiência de remoção de 96% da desidratação do lodo. Avaliaram que a dosagem de Fe²⁺ é a variável mais significativa na desidratação do lodo. A aplicação do processo Fenton combinado com filtração de alta pressão, resultou em uma redução em mais de 50% do teor de água da torta de lodo, além de apresentar viabilidade econômica.

Dantas *et al.* (2003), avaliaram a remoção de DQO e amônia pelos processos Fenton e foto-Fenton para A_{RC}. Foram testadas diferentes proporções mássicas de Fe²⁺ e H₂O₂, com pH inicial de 2,5. A cinética de degradação foi dividida em dois estágios, sendo um processo inicial rápido de 20 minutos, no qual 70% da DQO inicial é removida; seguido por uma etapa lenta que acontece em até 4 horas de reação, alcançando cerca de 90% de remoção da DQO inicial. Foram realizados testes de toxicidade do efluente tratado, utilizando como bioindicador a *Artemia salina*. Obtiveram uma redução da toxicidade para concentração de até 9 g L⁻¹ de H₂O₂, e um aumento para maiores concentrações, segundo os pesquisadores devido ao residual peróxido de hidrogênio ou a formação de produtos recalcitrantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta da A_{RC}

A A_{RC} foi coletada em uma indústria de curtimento localizada na cidade de Guarani das Missões, Rio Grande do Sul – Brasil. Toda a A_{RC} gerada na empresa é destinada diariamente a um tanque de equalização. Para o desenvolvimento deste trabalho foi coletado um volume de aproximadamente 60 litros de A_{RC}. Os procedimentos da coleta, acondicionamento e preservação da A_{RC} tratada e não-tratada foram realizados de acordo com a metodologia padrão recomendado pela Associação Americana de Saúde Pública (APHA, 2005).

3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados no processo de oxidação avançada Fenton foram: peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 35% w/v, 1,13 g cm⁻³) e sulfato de ferro hepta-hidratado (Fe₂SO₄ 7H₂O - 1,89 g cm⁻³). Para o ajuste do pH da solução na condição inicial foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ - 3M) e hidróxido de sódio (NaOH - 6M). Quando necessário, as soluções e reagentes foram preparados a partir de água deionizada. Os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítica (P.A.).

3.3 Medidas analíticas

Para caracterizar as condições da A_{RC} tratada e não-tratada foi realizado um conjunto de análises físico-químicas. Os parâmetros, métodos e referências utilizados nestas determinações analíticas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros, métodos e referências aplicadas na caracterização das A_{RC}.

Parâmetros	Métodos	Referências
DQO	Refluxo fechado/Colorimétrico	Standard Methods, 2005
Cor	Colorimétrico	Standard Methods, 2005
pH inicial	Potenciométrico	Standard Methods, 2005
Turbidez	Nefelométrico	Standard Methods, 2005
Sólidos totais dissolvidos (STD)	Gravimétrico	Standard Methods, 2005

Sólidos totais fixos (STF)	Gravimétrico	Standard Methods, 2005
Sólidos totais voláteis (STV)	Gravimétrico	Standard Methods, 2005
Massa de lodo	Filtração/secagem	Standard Methods, 2005
Cloro (Cl)	TXRF	Espinoza-Quiñones, 2015
Ferro total (Fe)	TXRF	Espinoza-Quiñones, 2015
Cromo total (Cr)	TXRF	Espinoza-Quiñones, 2015
Zinco (Zn)	TXRF	Espinoza-Quiñones, 2015
Carbono orgânico dissolvido (COD)	OCC 680 °C	Shimadzu
Carbono inorgânico dissolvido (CID)	OCC 680 °C	Shimadzu
Carbono total dissolvido (CTD)	OCC 680 °C	Shimadzu
Nitrogênio total dissolvido (NTD)	OCC 680 °C	Shimadzu

Fluorescência de raio-X por reflexão total (TXRF)

Oxidação Catalítica por Combustão 680 °C (OCC)

Em parceria com o Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE) foram realizadas em um Espectrômetro de bancada portátil TXRF (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH) (ver Fig. 1a) as análises dos íons Cl, Fe, Cr e Zn. Estas medidas, destes parâmetros, foram realizadas em quintuplicata. O método analítico do TXRF está descrito detalhadamente em Espinoza-Quiñones *et al.*, 2015.



Figura 1 - (a) Espectrômetro de bancada portátil TXRF. (b) TOC-L (Shimadzu).

Dentro da mesma parceria com a UNIOESTE foram determinadas as concentrações de COD, CID, CTD e NTD. A análise de carbono permite identificar quantitativamente os carbonos ligados em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Para analisar carbono o método necessita de calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase

líquida ou até mesmo a combinação destes métodos. Através do método de Oxidação Catalítica por Combustão (OCC) 680⁰C foi utilizado um equipamento TOC-L (Shimadzu) com amostrador automático (ver Fig 1b). As análises dos parâmetros COD, CID, CTD e NTD foram realizadas em triplicata. A descrição do método de análise é feita detalhadamente pela Shimadzu.

Para determinar a quantidade de lodo gerado em cada corrida experimental a A_{RC} tratada foi separada de fase por processo de filtração. A massa de lodo (mg L⁻¹) foi submetida à estufa em temperatura de 105⁰C até que o peso da massa de lodo permanecesse constante.

3.4 Reator batelada Fenton (RBF)

O RBF possui as seguintes características: (i) reator de vidro com volume útil de 500 mL; (ii) sistema de agitação magnética com controle de rotação (Go Stirrer MS-H-S); (iii) sistema de monitoramento de temperatura (Digital TP 101) e do pH da solução (HI 3221 pH/ORP/ISE), e (iv) compartimento fechado para evitar a influência da irradiação UV/Vis no processo de tratamento de A_{RC}. Na Figura 2 está apresentado o RBF utilizado nas corridas experimentais.

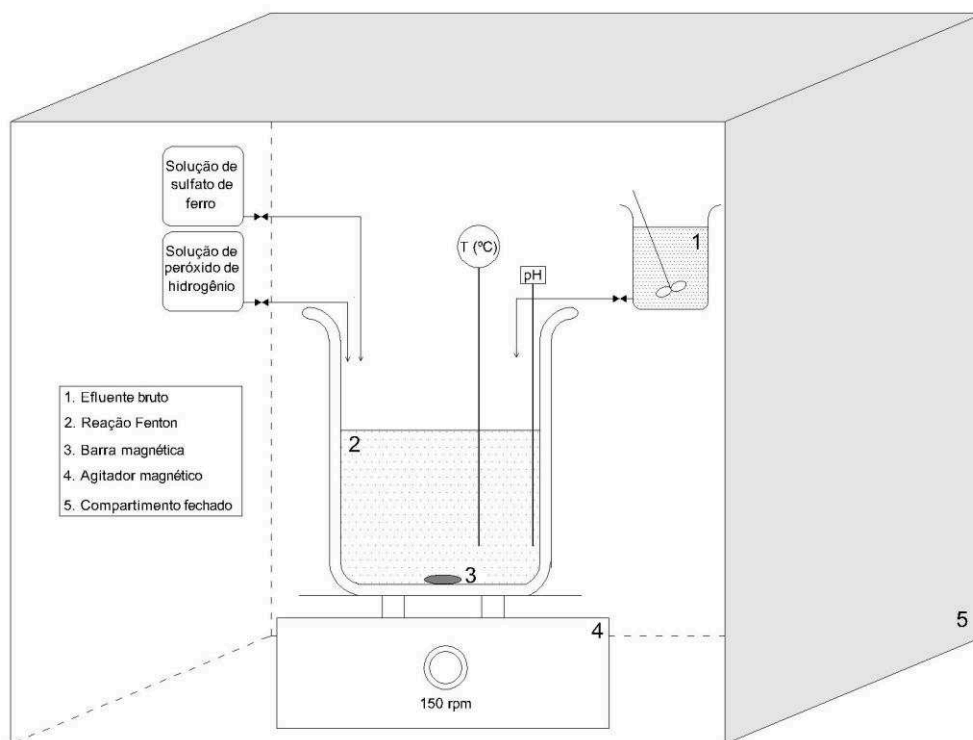


Figura 2 - Reator batelada Fenton (RBF).

3.5 Procedimento das corridas experimentais Fenton

As corridas experimentais do processo Fenton aplicado no tratamento de A_{RC} foram realizadas de acordo com as seguintes etapas: (i) inicialmente foi adicionado no reator de vidro (ver Fig.2) um volume de 300 mL da A_{RC} ; (ii) o pH da solução foi ajustado na condição inicial; (iii) através de um sistema de agitação magnética foi aplicada uma velocidade de rotação de aproximadamente 150 rpm; (iv) soluções de $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ e H_2O_2 foram adicionadas no reator de acordo com as concentrações estabelecidas de H_2O_2 e Fe^{2+} .

Para cada corrida experimental do Planejamento Experimental Completo 3^3 (PEC) o tempo de agitação foi de 60 min. Ao término de cada experimento foi retirada uma alíquota de 30 mL do reator para a caracterização físico-química da DQO, cor e turbidez. Em seguida foi separada a massa de lodo gerada pelo processo da filtração. Os resultados da remoção da DQO, cor e turbidez apresentados no PEC 3^3 foram obtidos através da média da triplicata analítica.

Com as melhores condições dos POR Fenton (pH da solução, $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$) determinadas pela metodologia de superfície de resposta (MSR) foi realizado um estudo cinético em tempo de 0 a 300 min. Foram realizadas três corridas experimentais. A primeira foi para a retirada de alíquotas (7 mL) em intervalos de 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 300 min para a caracterização físico-química dos parâmetros DQO, cor, turbidez, Cl, Fe, Cr, Zn, COD, CTD, CID e NTD. A segunda foi em tempo de agitação fixo de 60 min para determinar a concentração final de SST, SFT e SVT, e a terceira foi para determinar a quantidade de massa de lodo gerada ($g L^{-1}$) em 60 min.

3.6 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A partir da aplicação da MSR é possível identificar as melhores condições experimentais do processo Fenton aplicada em A_{RC} . Para o desenvolvimento da MSR se faz necessário a escolha de algumas ferramentas que contemplem a MSR.

A MSR foi desenvolvida criteriosamente seguindo as seguintes etapas: **i)** foi aplicado um PEC 3^3 para investigar a eficiência das condições experimentais na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo. A Tabela 3 apresenta as variáveis independentes do reator (VIR), seus coeficientes e níveis das condições experimentais avaliadas; **ii)** para avaliar a influência das variáveis independentes ($[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]$ e pH da solução) sobre as dependentes (% remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo) foi considerado um modelo polinomial de 2ª

ordem (ver Eq. 16); **iii**) o modelo foi validado pela Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$); **iv**) o ajuste dos valores observados (*experimental*) da remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo em função dos valores previstos (*modelo polinomial*) foi analisado conforme apresentado na Figura 3; **v**) foi aplicado a Estimativa de Efeitos (ver Tabela 5) para verificar os coeficientes lineares (q_1 , q_2 e q_3), quadráticos ($(q_1)^2$, $(q_2)^2$ e $(q_3)^2$) e suas interações que foram significativas ($p < 0,05$) na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo; **vi**) os coeficientes significativos (ver Tabela 5) de cada variável dependente (DQO, cor, turbidez e massa de lodo) foram utilizados para determinar os coeficientes de regressão; **vii**) a partir dos coeficientes de regressão foram elaboradas as superfícies de resposta (ver Figura 4) e as Equações 18 - 21, que descrevem o modelo proposto de forma física e objetiva na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, respectivamente; **viii**) para cada variável dependente foi apresentada uma superfície de resposta (3-D), delineando a influência do pH da solução em função da $[H_2O_2]$, nesta situação manteve-se fixo a $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ isto que, o PEC 3³ não permite avaliar a interação simultânea de três VIR; **ix**) por último foi aplicada a função de desejabilidade, que consiste em converter as múltiplas respostas (remoção de DQO, cor, turbidez e massa de lodo) em uma única função composta. Essa abordagem pode auxiliar na otimização (ou quase – ótimo) do processo Fenton em múltiplas respostas. A desejabilidade global pode variar de 0 a 1. Desta forma, quanto mais próximo de 1 estiver o valor obtido, mais próximos estarão os valores ótimos relacionados a cada resposta individual. A descrição detalhada da metodologia da função de desejabilidade é apresentada por S. Papoutsakis *et al* , 2015; Costa , N. R. *et al.*, 2011. A análise estatística foi realizada usando o software Statística[®].

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i q_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 v_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

Considerando R a resposta experimental, \mathbf{q} o conjunto de valores das VIR, \mathbf{a}_0 a constante, \mathbf{a} é o conjunto de coeficientes dos termos lineares, e \mathbf{b} , \mathbf{w} , \mathbf{v} o conjunto de coeficientes de ponderação que representa os vários tipos de interação entre os valores das VIR.

Tabela 3 - Níveis das VIR do processo Fenton no Planejamento Experimental Completo 3³.

Variáveis Independentes do Reator (VIR)	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
[Fe ²⁺] mg L ⁻¹	q ₁	0	10	20
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	q ₂	50	75	100
pH da solução	q ₃	3	5	7

3.7 Custo do processo Fenton

A aplicação de um processo para tratamento de A_{RC} envolve a análise econômica dos custos diretos e indiretos. No processo Fenton o item de custo direto é o uso de reagentes, transporte e disposição final do lodo, e dos itens indiretos como o trabalho, manutenção e depreciação dos equipamentos utilizados. Com base nos dados operacionais ótimos realizados em escala laboratorial, foi realizada a análise dos custos diretos do processo Fenton. O custo operacional do reator Fenton (R\$/m³ de A_{RC} tratado) foi determinado utilizando a metodologia descrita por Módenes *et al.* (2012). Foi considerado o preço comercial dos reagentes Fenton (R\$ 1,43 por kg de sulfato de ferro heptahidratado e R\$ 3,87 por litro de 30% v/v de H₂O₂) e para o ajuste do pH da solução (R\$ 32,00 L H₂SO₄). O custo direto do tratamento do processo Fenton aplicado em A_{RC} foi calculado pela Equação 17.

$$C_{\text{Fenton}}(\text{R}/\text{m}^3) = \text{R\$} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] + \text{R\$} \cdot [\text{Fe}^{2+}] + \text{R\$} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (\text{Eq.17})$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização inicial da A_{RC}

A composição da A_{RC} depende diretamente da matéria prima processada e dos insumos aplicados durante o curtimento. Alguns parâmetros físico-químicos podem caracterizar estas A_{RC} de maneira mais específica. A Tabela 4 apresenta os parâmetros que foram determinados qualitativamente e quantitativamente na A_{RC} antes do processo de tratamento Fenton.

Tabela 4 - Caracterização inicial da A_{RC}.

Parâmetros	Caracterização Inicial da A _{RC}
DQO (mg L ⁻¹)	1296 ± 84
Cor (Pt-Co)	997 ± 22
pH Inicial	6,5 ± 0,2
Turbidez (NTU)	54,4 ± 3,2
Sólidos totais dissolvidos (STD) (mg L ⁻¹)	3200 ± 110
Sólidos totais fixos (STF) (mg L ⁻¹)	2543 ± 59
Sólidos totais voláteis (STV) (mg L ⁻¹)	657 ± 23
Massa de lodo (g L ⁻¹)	1,612 ± 0,21
Cloro (Cl) (mg L ⁻¹)	191,7 ± 2,9
Ferro total dissolvido (Fe) (mg L ⁻¹)	3,7 ± 0,03
Cromo (Cr) (mg L ⁻¹)	0,35 ± 0,01
Zinco (Zn) (mg L ⁻¹)	0,11 ± 0,01
Carbono orgânico dissolvido (COD) (mg L ⁻¹)	41,79 ± 1,67
Carbono inorgânico dissolvido (CID) (mg L ⁻¹)	39,68 ± 0,97
Carbono total dissolvido (CTD) (mg L ⁻¹)	41,79 ± 1,22
Nitrogênio total dissolvido (NTD) (mg L ⁻¹)	6,78 ± 0,21

4.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

No PEC 3³ foram desenvolvidas 27 corridas experimentais. Dentro dos níveis de investigação das VIR Fenton foi possível verificar uma remoção da DQO de 33 a 85%, cor de

49 a 94%, turbidez de 15 a 99% e massa de lodo de 7 a 74%, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - PEC 3³ do processo Fenton aplicado no tratamento de A_{RC}.

Exp.	Variáveis Independentes do Reator (VIR)			Remoção (%)			
	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹) q₁	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) q₂	pH inicial q₃	DQO	Cor	Turbidez	Massa de lodo
1	20	100	7	68,9	75,9	57,7	37,8
2	20	100	5	81,2	94,0	99,4	60,7
3	20	100	3	74,3	78,3	63,2	62,2
4	20	75	7	70,2	79,3	69,7	7,7
5	20	75	5	77,7	93,9	99,5	62,5
6	20	75	3	50,7	77,9	44,9	61,8
7	20	50	7	45,3	66,8	68,2	13,9
8	20	50	5	49,9	89,6	95,4	66,4
9	20	50	3	60,7	79,8	46,7	61,8
10	10	100	7	64,3	53,3	24,6	22,4
11	10	100	5	47,3	89,5	86,4	55,8
12	10	100	3	74,6	89,5	98,5	70,5
13	10	75	7	57,9	49,8	15,4	17,2
14	10	75	5	75,4	91,7	98,3	60,0
15	10	75	3	67,9	90,5	98,8	74,1
16	10	50	7	41,7	52,9	43,0	20,7
17	10	50	5	48,6	89,4	92,1	59,5
18	10	50	3	52,2	89,5	92,6	66,8
19	0	100	7	64,6	78,6	64,7	28,1
20	0	100	5	65,6	71,6	66,5	61,4
21	0	100	3	77,7	91,1	98,1	59,6
22	0	75	7	67,6	75,6	57,7	19,1
23	0	75	5	72,5	76,5	71,7	64,4
24	0	75	3	33,7	89,6	98,3	74,1
25	0	50	7	66,1	57,9	44,9	12,1
26	0	50	5	84,6	82,2	77,9	59,4
27	0	50	3	85,4	90,1	94,1	67,7

Agitação de 150 rpm

Tempo de agitação de 60 min

Pode ser observado que nas corridas experimentais 19 a 27 (ver Tabela 5) não houve adição de Fe²⁺ no RBF. No entanto, a reação ainda se caracteriza Fenton devido a A_{RC} apresentar uma concentração inicial de 3,7 mg L⁻¹ de ferro total dissolvido (ver Tabela 4).

Dentro do nível de significância de 95% ($p < 0,5$) foi aplicado a ANOVA. O teste F possibilitou validar o modelo polinomial de 2ª ordem (ver Eq. 16), perfazendo para DQO, cor, turbidez e massa de lodo o $F_{\text{calc}} > F_{\text{Estat}}$, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) 2-way-interactions.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	<i>F</i>		Nível de Significância(%)
					Calc.	Estat.	
DQO	Regressão	3649	8	456,1	17,5	2,51	0,02
	Resíduos	469	18	26,1			
	Total	4118	26				
Cor	Regressão	3604	8	450,6	102,5	2,51	0,09
	Resíduos	79	18	4,4			
	Total	3683	26				
Turbidez	Regressão	15313	8	1914,2	45,7	2,51	< 0,01
	Resíduos	753	18	41,9			
	Total	16066	26				
Massa de lodo	Regressão	10163	8	1270,5	141,9	2,51	0,15
	Resíduos	161	18	9,0			
	Total	10324	26				

De acordo com a Figura 3 (a-d) o modelo proposto apresentou um bom ajuste dos valores previsto em função dos valores experimentais na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo.

Na Tabela 7 estão apresentados os coeficientes significativos ($p < 0,5$) da remoção dos parâmetros da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, dentro da faixa de investigação proposta pelo PEC 3³ (ver Tabela 3). É possível verificar que os coeficientes q_1 , q_2 e q_3 e suas interações, na maioria das vezes não perfazem comportamentos semelhantes em relação ao nível de significância para a eficiência do processo no RBF.

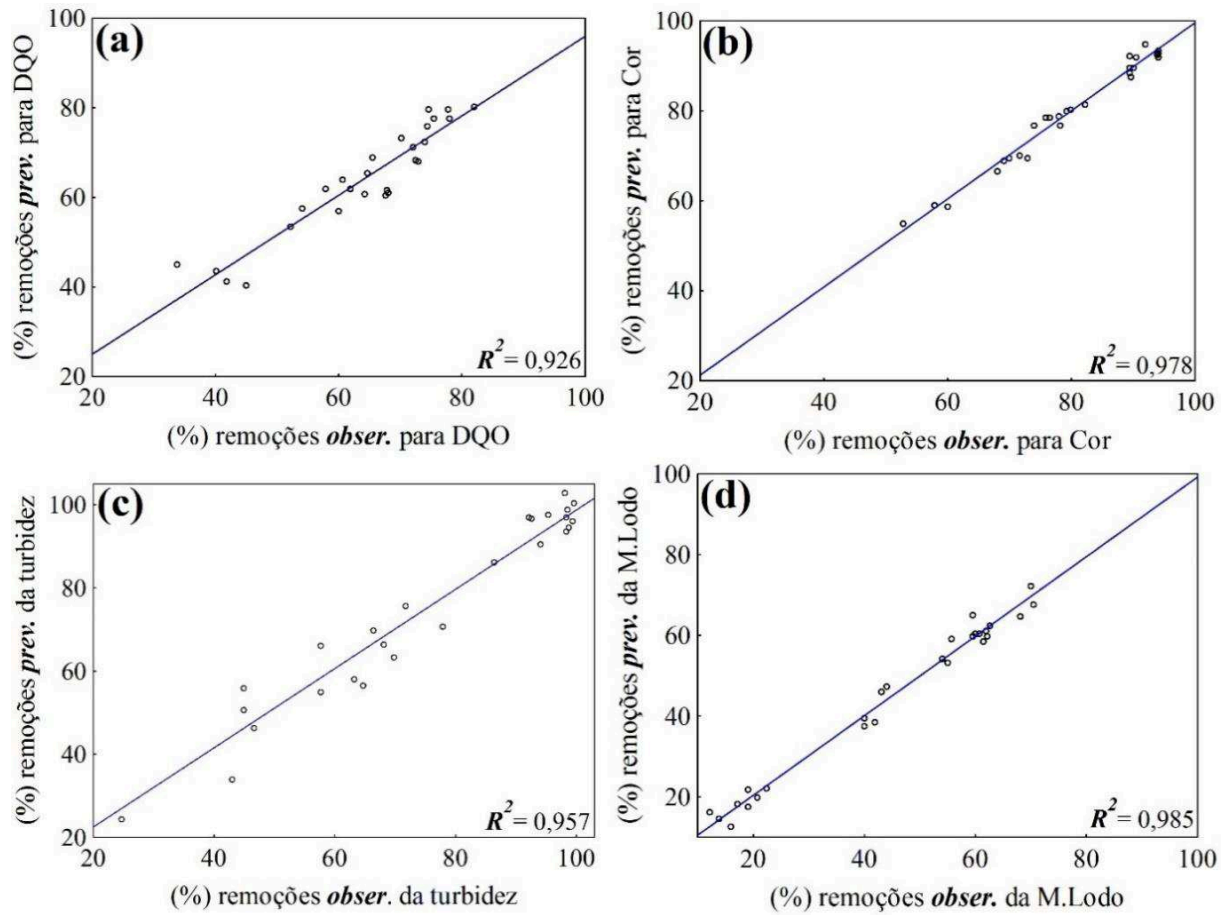


Figura 3 - Valores previstos em função dos valores observados para a remoção da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e massa de lodo (d).

A partir dos coeficientes significativos (ver Tabela 7) foi estimado para cada variável dependente os coeficientes de regressão, sendo desconsiderados no modelo matemático os coeficientes não significativos ($p > 0,5$), resultando para a DQO, cor, turbidez e massa de lodo, as Equações 18 – 21, respectivamente.

$$R_{DQO} = 43,7 + 0,66q_1 + 0,23q_2 - 0,13(q_3)^2 + 3,30 \quad (18)$$

$$R_{Cor} = 93,4 - 0,0035(q_2)^2 + 2,64q_3 - 1,34(q_3)^2 + 0,04q_1q_2 - 0,0015(q_1)^2q_2 + 1,13q_1q_3 - 0,16q_1(q_3)^2 + 0,03(q_1)^2q_3 + 0,07q_2q_3 - 18,23 \quad (19)$$

$$R_{Turb} = -8,9 + 53,4q_3 - 6,6(q_3)^2 - 0,93q_1q_3 + 0,1q_1(q_3)^2 + 0,015(q_1)^2q_3 \quad (20)$$

$$R_{Lodo} = -28,8 + 0,34q_2 + 31,3q_3 - 3,83(q_3)^2 + 0,03q_1q_2 - 0,002(q_1)^2q_2 - 0,43q_1(q_3)^2 + 0,02(q_1)^2q_3 - 0,0002(q_2)^2q_3 + 0,07 \quad (21)$$

Tabela 7 - Estimativa dos efeitos das VIR na remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, considerando um nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

VIR	% Remoção								
	DQO		Cor		Turbidez		Massa de lodo		
	Coefic.	Valor (<i>desvio</i>)	<i>p</i> (%)	Valor (<i>desvio</i>)	<i>p</i> (%)	Valor (<i>desvio</i>)	<i>p</i> (%)	Valor (<i>desvio</i>)	<i>p</i> (%)
q ₀		64,03 ± 1,4	<0,01	79,74 ± 0,6	<0,01	72,90 ± 1,8	<0,01	44,83 ± 0,8	<0,01
q ₁		6,61 ± 1,8	<0,01	4,07 ± 0,7	<0,01	-1,62 ± 2,2	0,50	1,11 ± 1,0	0,33
(q ₁) ²		0,98 ± 1,5	0,55	1,69 ± 0,6	0,03	-0,53 ± 1,9	0,79	3,39 ± 0,9	0,01
q ₂		5,81 ± 1,8	<0,01	-0,59 ± 0,7	0,45	0,23 ± 2,2	0,92	5,79 ± 1,0	<0,01
(q ₂) ²		1,63 ± 1,5	0,33	1,92 ± 0,6	0,02	-0,15 ± 1,9	0,94	0,67 ± 0,9	0,49
q ₃		-1,76 ± 1,8	0,36	-8,51 ± 0,7	<0,01	-16,07 ± 2,3	<0,01	-19,09 ± 1,0	<0,01
(q ₃) ²		7,13 ± 1,5	<0,01	5,84 ± 0,6	<0,01	10,93 ± 1,9	<0,01	8,54 ± 0,9	<0,01
q ₁ q ₂		-2,20 ± 2,2	0,35	2,33 ± 0,9	0,03	-0,20 ± 2,8	0,94	-3,17 ± 1,3	0,04
q ₁ (q ₂) ²		0,93 ± 1,9	0,64	-1,05 ± 0,8	0,22	-0,48 ± 2,4	0,85	1,68 ± 1,1	0,17
(q ₁) ² q ₂		2,52 ± 1,9	0,23	1,77 ± 0,8	0,05	-2,45 ± 2,4	0,34	-3,28 ± 1,1	0,02
(q ₁) ² (q ₂) ²		-0,25 ± 1,6	0,88	0,16 ± 0,7	0,82	-0,65 ± 2,1	0,76	0,84 ± 0,9	0,41
q ₁ q ₃		-2,56 ± 2,2	0,28	4,92 ± 0,9	<0,01	13,67 ± 2,8	<0,01	-2,73 ± 1,3	0,07
q ₁ (q ₃) ²		-1,58 ± 1,9	0,43	3,15 ± 0,8	<0,01	10,99 ± 2,4	<0,01	3,15 ± 1,1	0,02
(q ₁) ² q ₃		-2,53 ± 1,9	0,22	-3,44 ± 0,8	<0,01	-13,81 ± 2,4	<0,01	-3,20 ± 1,1	0,02
(q ₁) ² (q ₃) ²		0,92 ± 1,6	0,59	1,53 ± 0,7	0,04	3,10 ± 2,1	0,18	0,21 ± 0,9	0,83
q ₂ q ₃		-1,70 ± 2,2	0,46	3,14 ± 0,9	0,01	-2,96 ± 2,8	0,32	-1,23 ± 1,3	0,37
q ₂ (q ₃) ²		-3,48 ± 1,9	0,11	-1,20 ± 0,8	0,17	-1,81 ± 2,4	0,48	-1,30 ± 1,1	0,28
(q ₂) ² q ₃		3,96 ± 1,9	0,07	1,42 ± 0,8	0,11	-0,35 ± 2,4	0,89	-2,75 ± 1,1	0,04
(q ₂) ² (q ₃) ²		-0,29 ± 1,6	0,87	-1,10 ± 0,7	0,15	1,44 ± 2,1	0,51	0,60 ± 0,9	0,56

Sendo, $q_1 = [\text{Fe}^{2+} \text{ mg L}^{-1}]$; $q_2 = [\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}]$; $q_3 = \text{pH da solução}$.

Considerando os coeficientes de regressão foi aplicado o modelo matemático, possibilitando visualizar tridimensionalmente (3-D) as superfícies de resposta (ver Fig. 4 a-d).

A Figura 4 (a-d) apresenta as melhores condições dos POR (q_2 , q_3) para se alcançar as melhores remoções do processo Fenton aplicado em A_{RC} . Comportamentos semelhantes podem ser verificados em relação ao pH da solução (q_3) (ver Fig. 4 a-d). Observa-se que as melhores eficiências de remoção são visualizadas em pH da solução (q_3) < 4,5. Conforme apresentado pelas Eqs. 18 – 21 o parâmetro (q_3) influência de maneira significativa na eficiência do processo Fenton.

A concentração de H_2O_2 (q_2) adicionada no RBF durante o tratamento da ARC também é significativa, exceto para a remoção de turbidez, que independente da concentração de H_2O_2 adicionada ($50 - 100 \text{ mg L}^{-1}$) não influencia na eficiência do processo, conforme apresentado na Figura 4 c.

Como principal etapa da aplicação do processo Fenton pode ser considerada a determinação das concentrações ótimas de Fe^{2+} (q_1) e H_2O_2 (q_2) devido aos seus efeitos diretos sobre a eficiência de degradação dos poluentes orgânicos e ao custo operacional.

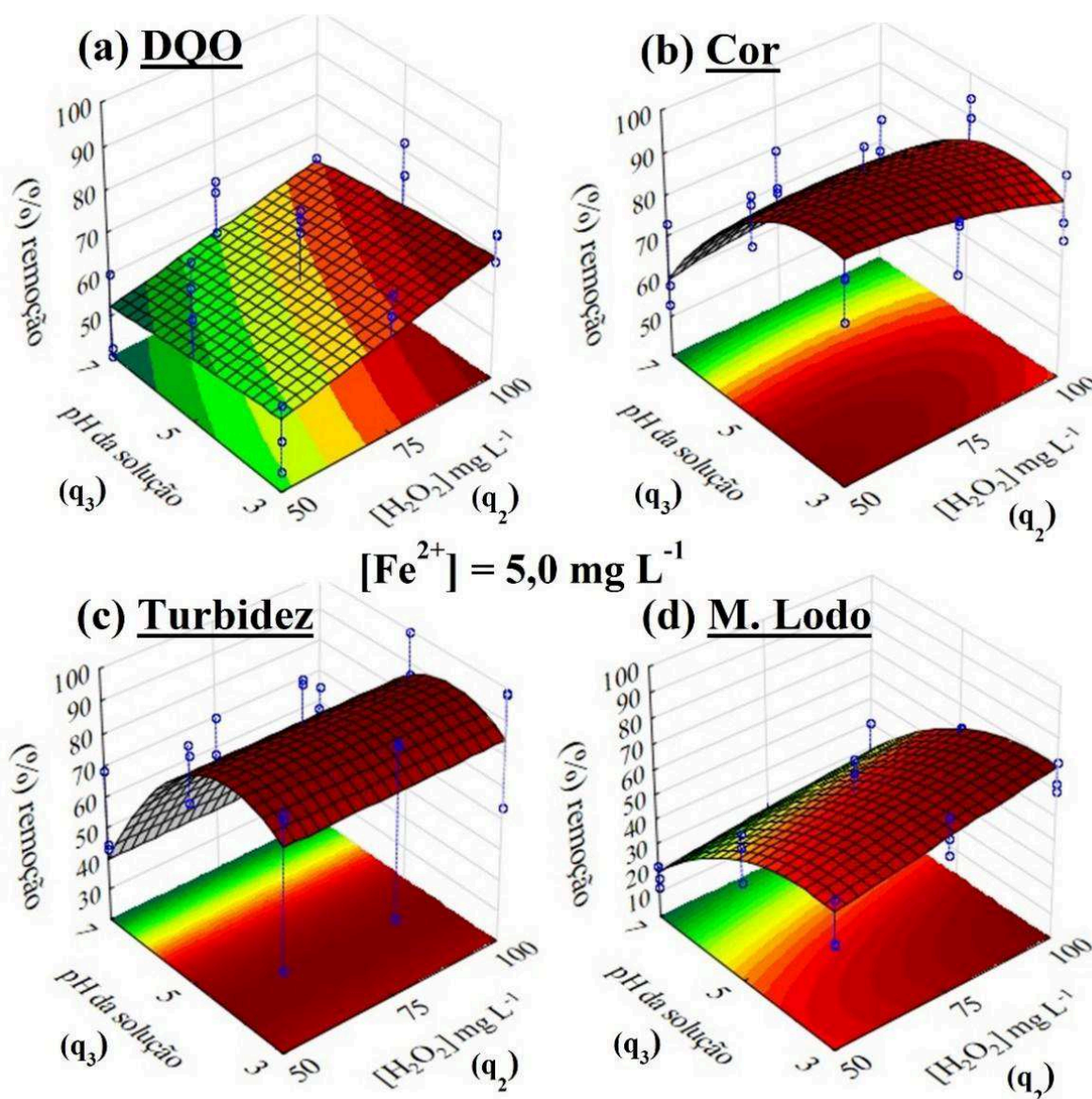


Figura 4 - Superfície de resposta da remoção da DQO (a), cor (b), turbidez (c) e massa de lodo (d), em função das variáveis independentes do reator (VIR) $[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mg L}^{-1}$ (q_2) e pH da solução (q_3), em condições fixas de $[\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}]$ (q_1) e tempo de agitação de 60 min.

Considerando as remoções dos parâmetros da DQO, cor, turbidez e massa de lodo foi aplicada uma função de desejabilidade, convertendo múltiplas respostas em uma única função objetiva, ou seja, tem por finalidade apresentar as condições ótimas (*quase-ótimas*) dos POR Fenton (q_1, q_2 e q_3) que devem ser aplicados no tratamento de A_{RC} .

A Figura 5(a-c) apresenta as melhores condições de $[Fe^{2+}]$ (q_1), $[H_2O_2]$ (q_2) e pH da solução (q_3). Para as condições experimentais de $q_1 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $q_2 = 75 \text{ mg L}^{-1}$ e $q_3 = 4$, o processo Fenton pode alcançar uma desejabilidade de 0,91.

A Figura 5a apresenta o comportamento da $[Fe^{2+} = 0 - 20 \text{ mg L}^{-1}]$ adicionada no RBF. Embora as melhores $[Fe^{2+}]$ (q_1) estão sugeridas para valores entre $10 - 15 \text{ mg L}^{-1}$, foi considerado como concentração ótima (*quase-ótimas*) de 5 mg L^{-1} . De acordo com Tamimi *et al.* (2008), em concentrações de ferro superiores à ideal pode não ocorrer a reação de oxidação desejada pelo processo Fenton. Munoz *et al.* (2015) relata que em concentrações desejadas de ferro em solução pode ocorrer uma elevada cinética de oxidação da matéria orgânica, considerando a função do catalisador ferro para a decomposição do H_2O_2 (Zaror *et al.*, 2008).

A Figura 5b apresenta comportamento semelhante para as $[H_2O_2]$ (q_2) investigadas ($50 - 100 \text{ mg L}^{-1}$), sendo considerada para o estudo cinético a condição experimental de $75 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. A concentração de H_2O_2 não desejada no meio reacional compromete a eficiência do processo na remoção dos poluentes (Park *et al.*, 2006; Tamimi *et al.*, 2008; Batista e Nogueira, 2012). Além de que o residual de H_2O_2 pode favorecer a formação de subprodutos e compostos nitrogenados aumentando com isso os níveis tóxicos do efluente tratado (Borba *et al.*, 2012; Kolthoff e Medalia, 1949). Contudo, concentrações adicionais de H_2O_2 no RBF diminuem a eficiência do processo, principalmente através da: (i) auto – decomposição de H_2O_2 em água e oxigênio (ver Eq. 22), se tornando não eficiente, e (ii) eliminação de $\cdot OH$ por H_2O_2 , que produz íons e radicais hidroperoxil ($HO_2\cdot$) menos reativo (ver Eq. 23), e na sequência ocorrem as reações com os radicais $\cdot OH$, diminuindo a velocidade de reação (ver Eq. 24) (Andreozzi *et al.*, 1999).



A Figura 5c apresenta a influência do pH da solução (q_3) dentro da função de desejabilidade. Foram investigados os valores de pH da solução de 3 – 7. Pode ser observado que a melhor condição de q_3 está proposto em pH da solução no valor de 4.

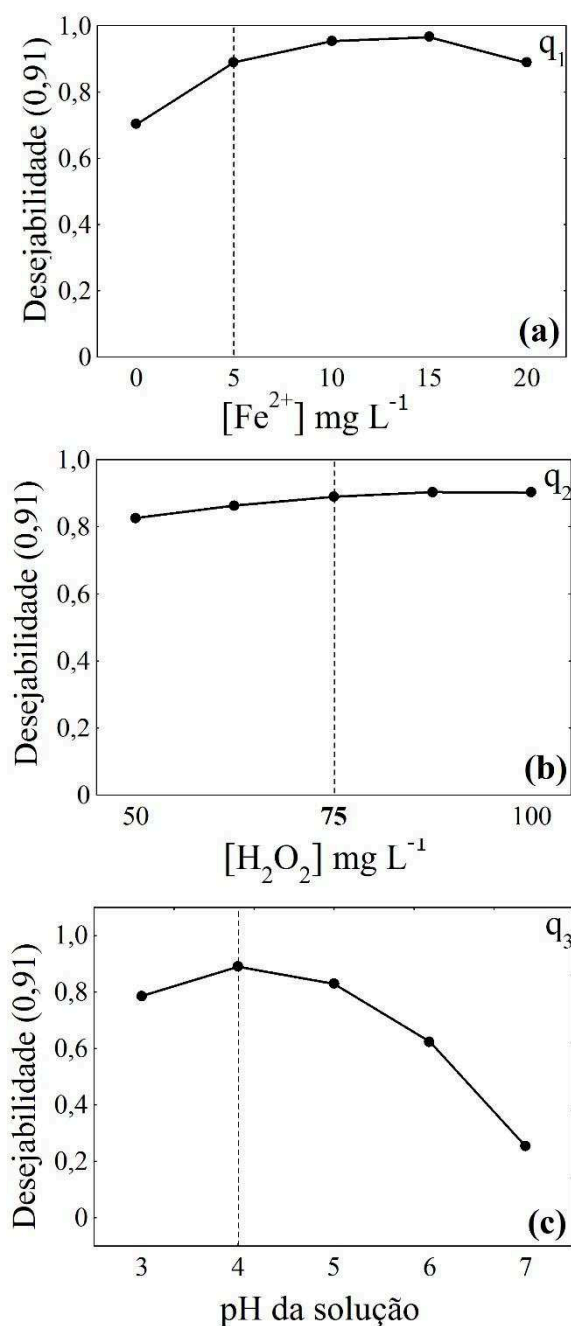


Figura 5 - Função composta de desejabilidade para os coeficientes q_1 , q_2 e q_3 , considerando as remoções da DQO, cor, turbidez e massa de lodo, em tempo de agitação de 60 min.

O pH da solução (q_3) influencia na eficiência global do processo auxiliando na produção de radicais livres (Jung *et al.*, 2009). Em solução de $\text{pH} < 4$ a reação Fenton é favorecida na decomposição do H_2O_2 em $\cdot\text{OH}$, que ataca os compostos orgânicos contidos em

águas residuárias, devido a solubilidade do íon Fe^{2+} nesta condição. Em pH da solução > 5 , H_2O_2 não se decompõe em $\cdot\text{OH}$, sendo transformado em H_3O_2^+ na captura de um próton (ver Eq. 25). H_3O_2^+ é eletrofílico e proporciona uma menor taxa de reação na presença do reagente Fenton, reduzindo a eficiência do processo Fenton (Deng, 2007).



Considerando as Equações 18, 19, 20 e 21, e atribuindo aos coeficientes os melhores valores apresentados pela função de desejabilidade (0,91), sendo para $q_1 = 5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, $q_2 = 75 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $q_3 = \text{pH da solução de } 4$ é possível verificar uma eficiência de remoção da DQO, cor, turbidez e massa de lodo de 66, 91, 90 e 27%, respectivamente.

A Equação 21 representa a remoção da massa de lodo no processo Fenton. A baixa remoção (27%) pode estar associada a quantidade de ferro (5 mg L^{-1}) adicionada no reator Fenton. A Eq. 21 foi proposta sem a adição de ferro no reator ($q_1 = 0$), nesta situação foi observada uma remoção da massa de lodo de 60%. Partindo deste princípio, pode-se sugerir que o remanescente (33%) esteja relacionado ao ferro precipitado na massa de lodo. O excesso da concentração de ferro traz uma série de dificuldades, como: i) maior geração de lodo com ferro (Gogate e Pandit, 2004), e, ii) diminuição na eficiência da remoção de cor, devido às possíveis interferências de ferro na solução avaliada (Heng e Chaudhuri, 2012; Zhang e Pagilla, 2010).

4.3 Teste cinético

Com as condições experimentais ótimas (*quase-ótimas*) determinadas pela MSR foi realizado um teste cinético avaliando os tempos de agitação de 0 a 300 min. Em tempos de agitação determinados (0, 5, 15, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min) foram avaliadas as concentrações de CTD, CID, COD, NTD, DQO, cor, turbidez, Cl, Fe, Cr e Zn.

Em tempo de agitação de 15 min foi possível observar um rápido decréscimo na concentração do CTD (15 mg L^{-1}) e um aumento na concentração do NTD (40 mg L^{-1}). Para tempos de agitação superiores a 15 min o comportamento dos parâmetros avaliados permaneceu constante, conforme apresentado na Figura 6a.

Para DQO, cor e turbidez foi observada uma remoção de 65, 88 e 91% em tempo de agitação de 60 min, como observado na Figura 6b, a porcentagem de remoção destes parâmetros se manteve constante ao término do processo de tratamento.

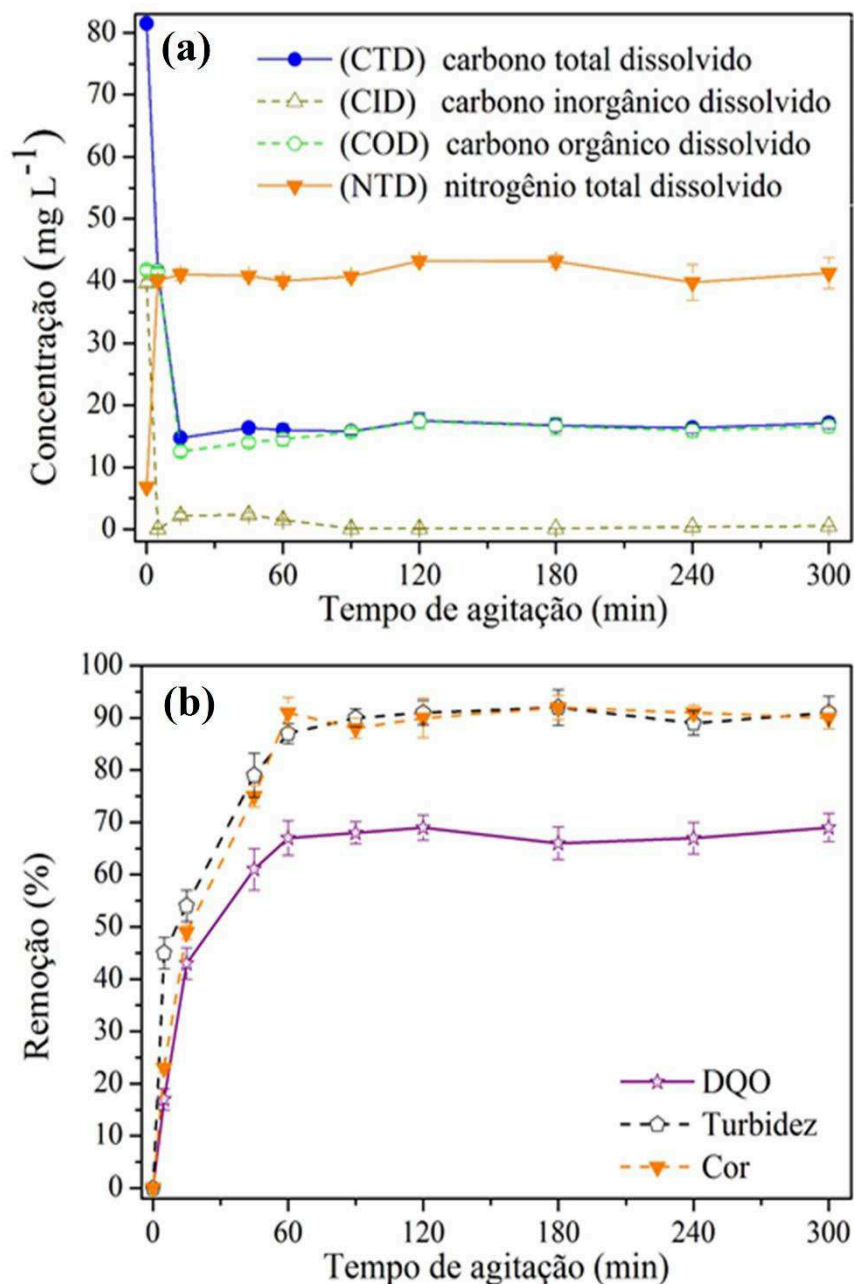


Figura 6 - Concentrações e remoções dos parâmetros físico-químicos avaliados no estudo cinético do processo Fenton nas condições experimentais de $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 75 \text{ mg L}^{-1}$ e pH da solução 4.

Uma redução da concentração do cloreto (Cl) é observada durante todo o processo de tratamento (300 min - $96,5 \text{ mg L}^{-1}$) (ver Tabela 8). Uma das hipóteses da redução da concentração do Cl pode estar associada à forte oxidação do processo Fenton, ou até mesmo à volatilização deste elemento (Cl). No entanto, a redução da concentração de Cl em A_{RC} pode dificultar a formação de subprodutos indesejados, como a monocloramina e dicloramina.

Com a adição de ferro (Fe) (5 mg L^{-1}) no RBF podem ser observadas concentrações

semelhantes ($7,45 - 6,51 \text{ mg L}^{-1}$) para tempos de agitação de até 60 min (ver Tabela 8). Uma redução da concentração do Fe pode ser observada em tempo de agitação de 300 min, sugerindo com isso a precipitação deste elemento na massa de lodo.

A concentração de cromo (Cr) não alterou durante o processo de tratamento (ver Tabela 8). Para o zinco (Zn) foi observado um pequeno aumento na concentração ($0,1 - 0,78 \text{ mg L}^{-1}$), este fato pode estar relacionado com a oxidação da matéria orgânica contida na A_{RC} e o desprendimento deste elemento para a solução. Mecanismo semelhante foi observado por Módenes *et al.*, 2012, para o elemento cromo.

Tabela 8 - Concentrações dos elementos Cl, Fe, Cr e Zn nas condições experimentais do processo Fenton em $[\text{Fe}^{2+} = 5 \text{ mg L}^{-1}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2 = 75 \text{ mg L}^{-1}]$ e pH da solução 4.

Tempo (min)	Elementos			
	Cl (mg L^{-1})	Fe (mg L^{-1})	Cr (mg L^{-1})	Zn (mg L^{-1})
0	$191,7 \pm 2,02$	$3,70 \pm 0,11$	$0,35 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
5	$182,5 \pm 1,23$	$7,45 \pm 0,21$	$0,30 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,02$
15	$173,4 \pm 0,91$	$6,90 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,03$
45	$165,8 \pm 1,30$	$6,47 \pm 0,13$	$0,17 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,02$
60	$117,7 \pm 1,56$	$6,51 \pm 0,10$	$0,19 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,01$
90	$112,8 \pm 0,75$	$6,32 \pm 0,31$	$0,25 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,02$
120	$109,4 \pm 0,92$	$5,50 \pm 0,22$	$0,31 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$
180	$100,5 \pm 2,61$	$5,03 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,04$
240	$98,3 \pm 0,34$	$4,59 \pm 0,25$	$0,18 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,04$
300	$96,5 \pm 1,12$	$4,43 \pm 0,11$	$0,21 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,03$

O teste cinético apresentou para a remoção da DQO, cor e turbidez um tempo de agitação suficiente de 60 min. (ver Figura 6b), sendo consideravelmente relevante para a remoção dos parâmetros avaliados na Figura 6a e Tabela 8.

Considerando as melhores condições experimentais dos POR (q_1 , q_2 e q_3) determinados pela MSR e o tempo de agitação de 60 min, estão apresentados na Tabela 9 as condições finais da A_{RC} tratada pelo RBF.

Tabela 9 - Caracterização da A_{RC} não-tratada e tratada pelo RBF (60 min).

Parâmetros	A _{RC} não-tratada	*A _{RC} tratada RBF	Remoção (%)
DQO (mg L ⁻¹)	1296 ± 84	456,6 ± 18	65
Cor (Pt-Co)	997 ± 22	119,7 ± 6,2	88
pH Inicial	6,5 ± 0,2	3,5	46
Turbidez (NTU)	54,4 ± 3,2	4,95 ± 0,34	91
STD (mg L ⁻¹)	3200 ± 110	1420 ± 64	55
STF (mg L ⁻¹)	2543 ± 59	915 ± 19	64
STV (mg L ⁻¹)	657 ± 23	505 ± 41	23
Massa de lodo (g/L)	1,612 ± 0,21	1,11 ± 0,13	30
Cloro (Cl) (mg L ⁻¹)	191,7 ± 2,9	117,7 ± 1,56	39
Ferro total dissolvido (Fe) (mg L ⁻¹)	3,7 ± 0,03	6,51 ± 0,10	**N _{OR}
Cromo total (Cr) (mg L ⁻¹)	0,35 ± 0,01	0,19 ± 0,02	46
Zinco (Zn) (mg L ⁻¹)	0,11 ± 0,01	0,57 ± 0,01	**N _{OR}
COD (mg L ⁻¹)	41,79 ± 1,67	14,5 ± 1,07	65
CID (mg L ⁻¹)	39,68 ± 0,97	1,5 ± 0,21	96
CTD (mg L ⁻¹)	81,48 ± 1,22	16,0 ± 0,72	80
NTD (mg L ⁻¹)	6,78 ± 0,21	40,0 ± 0,9	**N _{OR}

*A_{RC} tratada RBF: q₁ = [Fe²⁺ = 5 mg L⁻¹]; q₂ = [H₂O₂ = 75 mg L⁻¹]; q₃ = pH da solução 4

**N_{OR}: Não ocorreu remoção (%)

Resultados satisfatórios foram observados a partir da aplicação do processo Fenton em A_{RC}. Em evidência podemos apresentar uma remoção de 65, 91, 30, 40 e 80% da DQO, turbidez, massa de lodo, Cl e CTD, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 9.

4.4 Análise de custo

O custo operacional do RBF foi analisado considerando as condições ótimas (*quase-ótimas*) de: (q₁) Fe²⁺ = 5 mg L⁻¹; (q₂) H₂O₂ = 75 mg L⁻¹, e (q₃) pH da solução no valor de 4. Considerando a Equação 17 (seção 3.7) foi estimado um custo de R\$ 33,00 por m³ de A_{RC} tratada, considerando um desvio de 10 - 20% dentro deste valor estimado. Módenes *et al.*, 2012, estimou para os processos de tratamento foto-Fenton e eletrofloculação aplicados em A_{RC} um custo de 177,00 e 182,00 R\$ por m³ de A_{RC} tratada, respectivamente.

O custo do método convencional aplicado no tratamento de A_{RC} realizado pelas

indústrias brasileiras apresenta custo reduzido em relação ao uso de reagentes. No entanto, estes processos acarretam em uma maior quantidade de massa de lodo gerado, aumentando significativamente o custo final do tratamento de A_{RC} , alcançando valores próximos a R\$ 241,00 por m^3 de A_{RC} tratada (*apud* Módenes *et al.*, 2012).

Dentro deste propósito, o processo Fenton pode tornar-se um atrativo para as indústrias de curtume na aplicação e/ou tratamento de suas águas residuárias, sendo que apresenta uma elevada eficiência na degradação dos poluentes, além de apresentar viabilidade econômica, quando comparada com os demais processos de tratamento (foto-Fenton – eletrocoagulação – convencional).

5. CONCLUSÕES

A MSR foi eficiente para determinar as condições ótimas (*quase-ótimas*) dos POR Fenton aplicados no tratamento de A_{RC} . Através do teste cinético foi possível verificar o tempo de agitação (60 min) suficiente na remoção dos parâmetros físico-químicos investigados.

Considerando os coeficientes $q_1 = 5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; $q_2 = 75 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $q_3 = \text{pH}$ da solução 4, as Equações 18 - 20 apresentaram remoções empíricas (67, 91 e 90%) semelhantes às remoções obtidas experimentalmente (65, 87 e 91%) no teste cinético em tempos de agitação de 60 min, para a DQO, cor e turbidez, respectivamente, verificando com isso a veracidade e/ou importância da aplicação da MSR na determinação das condições ótimas (*quase-ótimas*) do processo Fenton aplicado no tratamento de A_{RC} .

Indícios de forte oxidação no processo Fenton podem ser observados durante a redução da concentração de Cl, aumento da concentração de Zn e a remoção da matéria orgânica. Dentro desta situação podemos ressaltar que o RBF mineralizou uma fração dos poluentes contidos na A_{RC} . A remoção de massa de lodo gerada durante o tratamento Fenton pode contribuir com esta possibilidade.

Além da eficiência na remoção dos poluentes em A_{RC} , o processo Fenton apresentou uma excelente viabilidade econômica, quando comparado com outros processos de tratamento aplicados em A_{RC} .

O processo Fenton pode ser considerado uma alternativa interessante no tratamento de A_{RC} , minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte destas águas residuárias em corpos hídricos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M. R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 127–134. 2010.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59. 1999.
- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- BANU, J. R.; KALIAPPAN, S. Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blank reactor. **Journal Environmental Engineer Science**, v. 6, p. 415–421. 2007.
- BASARAN, B.; ULAS, M.; BITLISLI, B.O.; ASLAN, A. Distribution of Cr (III) and Cr (VI) in chrome tanned leather. **Indian Journal Chemistry Technology**, v. 15, p.511–514. 2008.
- BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13. 2012.
- BELTRAN DE HEREDIA, J, TORREGROSA, J; DOMINGUEZ, J.R; PERES, J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 45, p. 85-90. 2001.
- BRITO, N. N; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. REEC – Revista eletrônica de engenharia civil, nº 3, v. 1, p. 36-47. 2012.
- BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, p. 1-9. 2012.
- CARISSIMI, E; ROSA, E. **Tratamento de Chorume por Processos Oxidativos Avançados**. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3º ed., Bento Gonçalves – RS. 2012.
- CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluent of the leather industry by membrane processes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 181, p. 111–26. 2001.
- CHEN, R.; PIGNATELLO, J. Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 2399-2406. 1997.
- COOMAN, K.; GAJARDO, M.; NIETO, J.; BORNHARDT, C.; VIDAL, G. Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. **Environmental Toxicology**, v. 18, p. 45–51. 2003.
- COSTA, N. R.; LOURENÇO, J.; PEREIRA, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 234 – 244. 2011.

- DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater. **Acta Scientiarum Technology**, v. 25, p. 91-95. 2003.
- DASGUPTA, J.; MONDAL, D.; CHAKRABORTY, S.; SIKDER, J.; CURCIO, S.; ARAFAT, H. A. Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, article in press.
- DENG, Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 334-340. 2007.
- DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96. 2015.
- DUESTERBERG, C. K.; COOPER, W. J.; WAITE, T. D. Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 5052-5058. 2005.
- DUESTERBERG, C. K.; WAITE, T. D. Kinetic modeling of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: implications of the role of quinones in the redox cycling of iron. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 4103-4110. 2007.
- EL-SHEIKH, M. A.; HAZEM, I.; SALEH, J.; FLORA, R.; MAHMOUD, R.; ABDEL-GHANY. Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors. **Desalination**, v. 276, p. 253-259. 2011.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA JR., F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 59 - 65. 2009a.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes. **Water Science and Technology**, v. 60, p. 2173-2185. 2009b.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. **Water Air Soil Pollut**, p. 226-232. 2015.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551. 2004.
- HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using cationic polymers as a replacement of metal salts. **Water Science and Technology**, v. 59, p. 381-90. 2009.
- HENG, G. C.; ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Optimization of Photo-Fenton Treatment of Mature Landfill Leachate. **Journal of Nature Environment and Pollution Technology**, v. 11, p. 65-72. 2012.
- ISARAIN-CHÁVEZ, E.; DE LA ROSA, C.; GODÍNEZ, L. A.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a

tannery wastewater effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 713, p. 62-69. 2014.

JUNG, Y. S.; LIM, W. T.; PARK, J. Y.; KIM, Y. H. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. **Environmental Technology**, v. 30 (2), p. 183–190. 2009.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, v. 281, p.438–445. 2011.

KOLTHOFF, I. M.; MEDALIA, A. I. Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen. **Journal of American Chemistry Society**, p. 3777-3783, 1949.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JR, W. R. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton**. Engenharia sanitária ambiental, v. 11, nº 2, p. 175-183. 2006.

LEFEBVRE, O.; VASUDEVAN, N.; TORRIJOSA, M.; THANASEKARAN, K.; MOLETTA, R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. **Water Environmental Research**, v. 40, p.1492–1500. 2006.

LETA, S.; ASSEFA, F.; GUMAELIUS, L.; DALHAMMAR, G. Biological nitrogen and organic matter removal from tannery wastewater in pilot plant operations in Ethiopia. **Applied Microbiol Biotechnol**, v. 66, p. 333-339. 2004.

LOFRANO, G.; AYDIN, E.; RUSSO, F.; GUIDA, M.; BELGIORNO, V.; MERIC, S. Characterization, fluxes and toxicity of leather tanning bath chemicals in a large tanning district area (IT). **Water Air Soil Pollut**, v. 8, p. 529–542. 2008.

LOFRANO, G.; MERIÇ, S.; ZENGİN, G. M.; ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, p. 265-281. 2013.

MACKUL'AK, T.; MOSNÝ, M.; GRABIC, R.; GOLOVKO, O.; KOBÁ, O.; BIROSOVÁ, L. Fenton-like reaction: A possible way to efficiently remove illicit drugs and pharmaceuticals from wastewater. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 39, p. 483-488. 2015.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1-9. 2012.

MO, R.; HUANG, S.; DAI, W.; LIANG, J.; SUN, S. A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 391–398. 2015.

MUNOZ, M.; PLIEGO, G.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. **Chemosphere**, v. 109, p. 34 – 41. 2014.

MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 249-265. 2015.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33-50. 2003.

- ORHON, D.; GENÇELİ, E. A.; ÇOKGOR, E. U. Characterization and modeling of activated sludge for tannery wastewater. **Water Environmental Research**, v. 71, p. 50–63. 1999.
- PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVASA, S.; OLLERA, I.; SANCHEZC, J. L. G.; PULGARINB, C.; MALATO, S. Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach. **Catalysis Today**, v. 252, p. 61–69. 2015.
- PARK, J. H.; CHO, I. H.; CHANG, S. W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p. 109-120. 2006.
- PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84. 2006.
- RAGASSON, M. K. **Aplicação do reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterros sanitários**. Especialize Revista Online. Janeiro 2013.
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. FR. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p. 644-655. 2005.
- SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131. 2015.
- SUNDARAPANDIYAN, S.; CHANDRASEKAR, R.; RAMANAIAH, B.; KRISHNAN, S.; SARAVANAN, P. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. **Journal Hazard Mater**, v. 180, p. 197–203. 2010.
- TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103-108. 2008.
- TRIPATHI, P. K.; RAO, N. N.; CHAUHANA, C.; POPHALI, G. R.; KASHYAP, S. M.; LOKHANDE, S. K.; GAN, L. Treatment of refractory nano-filtration reject from a tannery using Pd-catalyzed wet air oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 63–71. 2013.
- TUNAY, O.; KABDASLI, I.; ORHON, D.; ATES, E. Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey. **Water Science and Technology**, v. 32, p. 1–9. 1995.
- WANG, K.; LI, W.; GONG, X.; LI, X.; LIU, W.; HE, C.; WANG, Z.; MINH, Q. N.; CHEN, C.; WANG, J. Biological pretreatment of tannery wastewater using a full-scale hydrolysis acidification system. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 41 – 45, 2014.
- ZAROR, C.; SEGURA, C.; MANSILLA, H.; MONDACA, M. A.; GONZÁLEZ, P. Effect of temperature on Imidacloprid oxidation by homogeneous photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, p. 259-265. 2008.

ZHANG, J.; LI, J.; THRING, R.; LIU, L. Application of ultrasound and Fenton's reaction process for the treatment of oily sludge. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 686 – 693. 2013.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, p. 36-44. 2010.